

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AHLSTROM MACHINERY OY  
Patent Dept.  
P.O. Box 18  
FIN-48601 Karhula  
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 09 December 1996 (09.12.96)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference P13261	
International application No. PCT/FI96/00090	International filing date (day/month/year) 16 February 1996 (16.02.96)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address A. AHLSTROM CORPORATION FIN-29600 Noormarkku Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality		
<input type="checkbox"/> the residence		
Name and Address AHLSTROM MACHINERY OY P.O. Box 5 FIN-00441 Helsinki Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Ellen Moyse
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 730.91.11

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 17 September 1996 (17.09.96)	
<b>International application No.</b> PCT/FI96/00090	<b>Applicant's or agent's file reference</b> P13261
<b>International filing date</b> (day/month/year) 16 February 1996 (16.02.96)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 17 February 1995 (17.02.95)
<b>Applicant</b> HENRICSON, Kaj et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

03 September 1996 (03.09.96)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Ellen Moyse</p> <p>Telephone No.: (41-22) 730.91.11</p>
--	---

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AHLSTROM MACHINERY OY  
Patent Dept.  
P.O. Box 18  
FIN-48601 Karhula  
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 09 December 1996 (09.12.96)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P13261	
International application No. PCT/FI96/00090	International filing date (day/month/year) 16 February 1996 (16.02.96)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant    ☐ the inventor    ☒ the agent    ☐ the common representative

Name and Address A. AHLSTROM CORPORATION Patent Dept. P.O. Box 18 FIN-48601 Karhula Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person    ☒ the name    ☐ the address    ☐ the nationality    ☐ the residence

Name and Address AHLSTROM MACHINERY OY Patent Dept. P.O. Box 18 FIN-48601 Karhula Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Ellen Moyse
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PCT

# REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No. **PCT/FI 96 / 000 90**

**16 FEB 1996**  
International Filing Date

(33.02.96)

**The Finnish Patent Office**  
**PCT International Application**  
Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) **P13261**

<b>Box No. I TITLE OF INVENTION</b>	
Method of pretreating pulp to be bleached with peroxide	
<b>Box No. II APPLICANT</b>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  <b>A. AHLSTROM CORPORATION</b> <b>FIN-29600 Noormarkku</b> <b>Finland</b>	<input type="checkbox"/> This person is also inventor.  Telephone No. <b>+358 52 229 1111</b>  Facsimile No. <b>+358 52 229 3339</b>  Teleprinter No.
State (i.e. country) of nationality: <b>FI</b>	State (i.e. country) of residence: <b>FI</b>
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<b>Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)</b>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  <b>HENRICSON, Kaj</b> <b>Munkkiniemen puistotie 12 A 19</b> <b>FIN-00330 Helsinki</b> <b>Finland</b>	This person is:  <input type="checkbox"/> applicant only  <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor  <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>
State (i.e. country) of nationality: <b>FI</b>	State (i.e. country) of residence: <b>FI</b>
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input checked="" type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
<b>Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE</b>	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  <b>A. AHLSTROM CORPORATION</b> <b>Patent Department</b> <b>P.O. Box 18</b> <b>FIN-48601 Karhula</b> <b>Finland</b>	Telephone No. <b>+358 52 229 3345</b>  Facsimile No. <b>+358 52 229 3339</b>  Teleprinter No.
<input type="checkbox"/> Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

CONFIRMATION COPY

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  PIKKA, Olavi Alhonkatu 15 FIN-48600 Karhula Finland	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>
State (i.e. country) of nationality: FI	State (i.e. country) of residence: FI
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  (Empty)	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>
State (i.e. country) of nationality:	State (i.e. country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  (Empty)	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>
State (i.e. country) of nationality:	State (i.e. country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)</i>  (Empty)	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>
State (i.e. country) of nationality:	State (i.e. country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

## Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

## Regional Patent –

- ☐ AP **ARIPO Patent:** KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA **Eurasian Patent:** AZ Azerbaijan, BY Belarus, KZ Kazakhstan, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP **European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA **OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line) .....

## National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):


- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania                                     | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova .....                       |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia .....                               | <input type="checkbox"/> MG Madagascar .....                                |
| <input type="checkbox"/> AT Austria .....                               | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia ..... |
| <input type="checkbox"/> AU Australia .....                             |   |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan                                  | <input type="checkbox"/> MN Mongolia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                                    | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....                                    |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria .....                              | <input type="checkbox"/> MX Mexico .....                                    |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil .....                                | <input type="checkbox"/> NO Norway .....                                    |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                                     | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                           | <input type="checkbox"/> PL Poland .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein        | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> CN China .....                                 | <input type="checkbox"/> RO Romania .....                                   |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic .....                        | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation .....                        |
| <input type="checkbox"/> DE Germany .....                               | <input type="checkbox"/> SD Sudan .....                                     |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark .....                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden .....                                    |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia .....                               | <input type="checkbox"/> SG Singapore .....                                 |
| <input type="checkbox"/> ES Spain .....                                 | <input type="checkbox"/> SI Slovenia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> FI Finland .....                               | <input type="checkbox"/> SK Slovakia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom                              | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia .....                               | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary .....                               | <input type="checkbox"/> TR Turkey .....                                    |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland                                     | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> JP Japan .....                                 | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya .....                                 | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America .....       |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea ..... |   |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea .....                     | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan .....                            | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam .....                                  |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                                   |   |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia                                     |   |
| <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....                               |   |
| <input type="checkbox"/> LT Lithuania                                   |   |
| <input type="checkbox"/> LU Luxembourg .....                            |   |
| <input type="checkbox"/> LV Latvia                                      |   |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ .....
- ☐ .....
- ☐ .....
- ☐ .....

In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) of .....

The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		Further priority claims are indicated in the Supplemental Box <input checked="" type="checkbox"/>	
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:			
Country (in which, or for which, the application was filed)	Filing Date (day/month/year)	Application No.	Office of filing (only for regional or international application)
item (1) FI	17 February 1995 (17.02.95)	950749	
item (2) SE	7 June 1995 (07.06.95)	9502087-1	
item (3) FI	6 July 1995 (06.07.95)	953343	12000000
Mark the following check-box if the certified copy of the earlier application is to be issued by the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office (a fee may be required):			
<input type="checkbox"/> The receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):			
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>			
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): <u>ISA / SE</u>			
<b>Earlier search</b> Fill in where a search (international, international-type or other) by the International Searching Authority has already been carried out or requested and the Authority is now requested to base the international search, to the extent possible, on the results of that earlier search. Identify such search or request either by reference to the relevant application (or the translation thereof) or by reference to the search request: Country (or regional Office): _____ Date (day/month/year): _____ Number: _____			
<b>Box No. VIII CHECK LIST</b>			
This international application contains the following number of sheets: 1. request : 5 sheets 2. description : 14 sheets 3. claims : 3 sheets 4. abstract : 1 sheets 5. drawings : 3 sheets <b>Total : 26 sheets</b>		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 2. <input checked="" type="checkbox"/> copy of general power of attorney 3. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 4. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 5. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 6. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganisms 7. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing (diskette) 8. <input type="checkbox"/> other (specify):	
Figure No. <u>1</u> of the drawings (if any) should accompany the abstract when it is published.			
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>			
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).			
A - AHLSTROM CORPORATION Patent Department  Jyrki Ansala			

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:	16 FEB 1996 (13.02.96)	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority specified by the applicant: ISA / SE	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	05 MARCH 1996 05.03.96

**Supplemental Box***If the Supplemental Box is not used, this sheet need not be included in the request.**Use this box in the following cases:***1. If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information:***in particular:**(i) if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available:**in such case, write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient;**(ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked:**in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III;**(iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America:**in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;**(iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents:**in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;**(v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "Continuation" or "Continuation-in-part":**in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;**(vi) if there are more than three earlier applications whose priority is claimed:**in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;***2. If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty:***in such case, write "Statement Concerning Non-Prejudicial Disclosures or Exceptions to Lack of Novelty" and furnish that statement below.***Continuation of Box No VI**

item (4)	Filing date (day/month/year)	Application No.
FI	20 June 1995 (20.06.95)	953064
FI	19 September 1995 (19.09.95)	954407



Menetelmä peroksidilla valkaistavan massan esikäsitlemiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan valkaisemiseksi peroksidilla. Erityisesti keksinnön kohteena on peroksidivalkaisun vaatiman esikäsittelyn tehostaminen ja samalla yksinkertaistaminen.

Ennalta on tunnettua valkaista massaa peroksidilla monessa yhteydessä. Erikoisesti kloorivapaan massan valkaisun yhteydessä peroksidi on tärkeä. Peroksidivalkaisu vaatii, että ennen peroksidivalkaisua massasta poistetaan raskasmetallit hyväksi käyttäen esimerkiksi kompleksimuodostajia, joita ovat esimerkiksi EDTA tai DTPA. Kokeissa on todettu, että tässä ns. kelatointivaiheessa sopiva pH on 4 - 7, edullisesti 5 - 6.

Toisaalta olemme äskettäin yllättäen todenneet (FI 944808), että massan kappaluku voidaan pudottaa pelkällä hapolla pH-alueella 2 - 6, edullisesti 3 - 4. Lämpötilan tulee tässä ns. hapotuskäsittelyssä olla 60 - 130 °C ja aika 20 - 240 minuuttia. Sopiva happo on muurahaishappo, rikkihappo tai suolahappo, joskin muitakin vastaavia happoja voidaan ajatella käytettävän. Toisin sanoen olemme havainneet, että happona voidaan käyttää SE patentin 500605 ehdottamien perhappojen, jotka sisältävät tunnetusti delignifioivan perhydroksyyli-ionin, lisäksi myös happoja, jotka eivät sisällä mitään tunnettua delignifioivaa ionia tai vastaavaa. Ehtona sille, että voidaan toimia ilman perhappoja tai vastaavia, on, että lämpötila on riittävän korkea (vrt. FI 944808). Perhapot ja vastaavat eivät vaadi korkeita lämpötiloja, jolloin niiden yhteydessä tavallisesti riittää alle 75 asteen, yleensä välillä 50 - 75 astetta oleva lämpötila. Happokäsittelyä voidaan tuki tehostaa lisäkemikaaleilla, mutta se ei ole, huomattakoon vielä kerran, suinkaan välttämätöntä kappaluvun laskemista ajatellen. Tällaisia lisäkemikaaleja ovat sellaiset, jotka tehostavat metallien käsittelyä tai kappaluvun pudotusta.

Hapotus- (A) ja kelatointivaiheet (Q) on usein luultu voitavan yhdistää, mutta käytännön kokemukset ovat yllättäen osoittaneet, että näin ei voida tehdä. Hapotuskäsittelyn pH ja kelatoinnin pH ovat eri alueilla ja siitä syystä vaaditaan

CONFIRMATION COPY

kaksi eri käsittelytornia. A-vaiheessa pH:n on oltava riittävän alhainen, lämpötila riittävän korkea ja aika riittävän pitkä. Kelatointivaiheessa (Q) pH:n puolestaan täytyy olla riittävän korkea. Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä hapotuksen, kappaluvun pudotuksen ja kelatoinnin suorittamiseksi mahdollisimman yksinkertaisella ja tehokkaalla tavalla ilman turhia pumppauksia.

Ennestään on tunnettu, että ennen peroksidivalkaisua massa käsitellään ZQ-vaiheessa, jossa massa delignifioidaan Z-vaiheessa otsonilla pH:n ollessa 2 - 4 ja sen jälkeen käsitellään Q-vaiheessa metallien poistamiseksi. Ongelmana on kuitenkin se, että Z-vaihe on nopea, yleensä alle 1 minuutin, ja usein kylmä, alle 70 °C. Täten Z-vaiheessa on huonot olosuhteet metallien liuottamiseen kuiduista. Asia korjautuu osittain lisäämällä A-vaihe ennen otsonikäsittelyä niin, että vaihe on AZQ eli kolmitorniratkaisu. Tässä ratkaisussa on metallien liuottamisen kannalta kaksi ongelmaa. Toinen on lämpötila ja toinen se, että raskasmetallit saadaan parhaiten pois, jos massalle järjestetään uuttoaikaa delignifioinnin jälkeen. Toisin sanoen, metallien poiston kannalta ZQ-vaiheen pitäisi olla AZAQ-vaihe eli nelitorniratkaisu, jota pitäisi ajaa kuumassa, edullisesti yli 70 °C lämpötilassa. Tässä taas on se ongelma, että otsonikäsittelyssä syntyy radikaaleja, jotka ovat massan laadulle haitallisia ja saavat toisessa A-tornissa aikaa reagoida massan kanssa.

Tappi Pulping Conference'ssa 1994 Nordgren ja Elofson esitelmässään "New process for metal ion chelation at elevated pH in pulp production" ehdottavat AQ-vaihetta metallien poistamiseksi. Heidän ehdotuksensa mukaan pH on A-vaiheessa 3 - 5 ja Q-vaiheessa 6 - 9. Prosessin lämpötilaksi on ehdotettu 75 °C, mikä on liian alhainen ajatellen kappaluvun alentamista. Nordgrenin ja Elofsonin menetelmän heikkous on siten se, että heidän AQ-vaiheensa jälkeen massan valkaistavuus edelleen on heikkohko, koska kappalukua ei ole alennettu A-vaiheessa, mikä haittaa metallien liuottamista ja heikentää valkaistavuutta.

Tappi Pulping Conference'ssa 1994, artikkelissa "Metal management in ECF bleaching and the effect of peroxide efficiency in the EPO stage" on tutkittu, miten kelatointiaineet vaikuttavat, kun ne lisätään klooridioksidivaiheeseen. Tutkimuksessa todetaan, että kelatointiaineet lisättynä klooridioksidivaiheeseen eivät heikennä delignifointia klooridioksidivaiheessa, mutta heikentävät vaaleuden-  
5 nousua. EPO-vaihe toimii paremmin, kun kelatointiaineita lisätään EPO-vaihetta edeltävään klooridioksidivaiheeseen. Artikkelissa ehdotetaan siten, että  $D_{QEPO}$  sekvenssiä voidaan parantaa muuttamalla se  $DQE_{PO}$  sekvenssiksi eli lisäämällä yksi käsittelyvaihe eli Q-vaihe. Tutkimustyö oli tehty käyttäen lämpötilaa  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$   
10 D-vaiheessa, mikä on todellisuudessa liian alhainen. Myös kappaluku oli liian korkea eli lähes 30.

Nyt keksityn menetelmän eräälle edulliselle suoritustavalle on tunnusomaista, että massaa ennen peroksidivaihetta, joka edullisesti on paineellinen, vielä edul-  
15 lisemmin kaksitorninen paineellinen peroksidivaihe, käsitellään kaksitornisessa käsittelyvaiheessa, jossa massan kappaluku alennetaan happamissa kuumissa olosuhteissa, edullisesti pH:n ollessa 2 - 6 ja lämpötilan ollessa  $75 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ja sen jälkeen kelatointivaiheessa pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Tällöin mas-  
20 san valkaistavuus saadaan optimaaliseksi sekä metallien että kappaluvun suhteen ennen peroksidivaihetta.

Keksinnön mukaisen menetelmän eräälle toiselle vaihtoehtoiselle suoritustavalle on tunnusomaista, että kuumalla happokäsittelyllä kappaluvultaan alennet-  
25 tua massaa käsitellään klooridioksidilla tai jollakin perhapolla samassa valkaistusvaiheessa, mutta erillisessä tornissa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle muut tunnusmerkilliset seikat käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

30 Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin viittaamalla oheisiin kuvioihin, joista

kuvio 1 esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaista laitejärjestelyä,

kuvio 2 esittää keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaista laitejärjestelyä, ja

5 kuvio 3 esittää keksinnön erään kolmanne suoritusmuodon mukaista laitejärjestelyä.

Kuvion 1 esittämässä suoritusmuodossa massa siirretään edeltävästä käsittelyvaiheesta 10 MC-pumpulla 12 happotorniin 14. Edeltävä käsittelyvaihe voi olla massan keittoa tavallisimmin seuraava happidelignifiointi, sitä seuraava pesu tai jokin muu delignifiointi- tai valkaisuvaihe tai sitä seuraava pesu. Ennen tornia 14 massan joukkoon lisätään tarvittavia kemikaaleja ja tarvittaessa lämpötilan nostamiseksi höyryä. Mainittuja kemikaaleja ovat jo edellä mainitut hapot (esimerkkinä suolahappo, rikkihappo tai muurahaishappo ts. happo, joka ei sisällä

15 hapettavaa perhydroksyyli-onia) sekä esimerkiksi entsyymit, magnesium ja/tai kalsium, jotka lisätään muodossa  $MgSO_4$  ja/tai  $CaO$ . Kemikaalit on mahdollista lisätä joko suoraan pumppuun 12, injektoida pumpun 12 ja tornin 14 väliseen putkeen 16 tai erityiseen tarkoitusta varten järjestettyyn sekoittajaan 18.

Olosuhteet happotornissa 14 ovat seuraavat: paine 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10

20 bar; lämpötila 75 - 130 °C, edullisesti 80 - 110 °C; ja pH 2 - 6, edullisesti 3 - 4. Käsittelyaika happotornissa on 20 - 240 minuuttia, edullisesti 45 - 150 minuuttia. Kappaluku laskee happotornissa tavallisesti noin 1 - 9 yksikköä, yleensä 2 - 6 yksikköä.

25 Happokäsittelyn jälkeen massaan lisätään kelatoinnissa tarvittavat kemikaalit. Näitä ovat kompleksimuodostaja, esimerkiksi EDTA ja DTPA, ja mahdolliset metallit kuten magnesium ja kalkki. Metallit voivat edesauttaa kelatointia. Myös entsyymejä voidaan käyttää. Kelatoinnissa pyritään poistamaan vetyperoksidin hajoamista katalysoivia raskasmetalleja, kuten esimerkiksi mangaani ja kupari.

30 Sopiva pH kelatoinnille on 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Mikäli pH on hapotuksen jälkeen kelatoinnille sopimattomalla alueella, pH säädetään sopivaksi lisäämällä happoa tai alkalia (NaOH). Yleensä NaOH:ta joudutaan lisäämään pH:n kohot-

tamiseksi hapotuksessa vallinneelta matalammalta tasolta. Sopiva lisäyspaikka näille eri kemikaaleille on hapotus- eli ns. A-tornin 14 poistopurkain 20 tai sitä seuraava siirtolinja 22 hapotus- ja kelatointitornien 14, 24 välillä. Osa kemikaaleista voidaan lisätä jo A-vaiheeseen esim.  $\text{MgSO}_4$ , EDTA, DTPA - pääasia on, että ne ovat läsnä, kun tullaan Q-vaiheeseen ja nostetaan pH.

A-tornin 14 tai itse asiassa syöttöpumpun 12 kehittämällä paineella massa siirretään Q-torniin 24. Täten A- ja Q-vaiheille käytetään kahta eri tornia 14 ja 24 ilman, että tornien välille tarvitsee järjestää pumppausta. Massan poistopurkain 20 voidaan tarvittaessa suunnitella sellaiseksi, että se sekoittaa kemikaaleja ja/tai nostaa painetta. Kuviossa 1 A-torni 14 on ylösvirtaava ja samoin Q-torni 24. Mainitut tornit 14 ja 24 voivat olla joko ylös- tai alavirtaavia riippuen tilanteesta. Massan voi myös eräissä tapauksissa siirtää pelkän painovoiman avulla A-tornista Q-torniin.

Q-tornissa 24 massa kelatoidaan. Olosuhteet ovat seuraavat: käsittelyaika vähintään 10 - 60 minuuttia pH:n ollessa alueella 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Lämpötilalla ja paineella ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta kelatointitapahtumaan, joskin Q-torni voi olla paineistettu. Käsittelyaikakaan ei Q-tornissa 24 ole kriittinen, vaan se voi olla jopa useita tunteja edellämainittua pitempi esimerkiksi silloin, kun Q-tornia 24 käytetään massan varastotornina, eli tavallisena sakeamassatornina.

Q-tornin 24 jälkeen massa pestään ja/tai puristetaan. Puristamisella tarkoitetaan pesutapaa, jossa esimerkiksi tornista 24 keskisakeudessa 10 - 14 % tulevasta massasta puristetaan nestettä ja sen mukana hapotus- ja kelatointikäsittelyissä massasta nesteeseen liuenneita ja uuttuneita sekä erilaisissa reaktioissa syntyneitä aineita niin, että massan sakeus kohoaa  $> 30\%$ , jonka jälkeen massa laimennetaan takaisin keskisakealle alueelle. Kuviossa 1 on esitetty pesuri 28, johon massa puretaan tornista 24 joko tornin 24 paineella tai painetta nostavan pohjapurkaimen 26 avulla ts. joka tapauksessa ilman erillistä pumppua. Pesuri 28 on edullisesti ns. fraktioiva pesuri, joka tarkoittaa sitä, että samasta pesurista saa-

daan useampia väkevyydeltään erilaisia suodoksia. Tällainen fraktioiva pesuri on ns. DrumDisplacer-pesuri, jota käsitellään mm. US patenttijulkaisuissa 4,919,158 ja 5,116,423. Pesurissa 28 syntyvistä suodoksista yksi, edullisesti raskasmetallirikas, suodos F1 poistetaan putkea 30 pitkin ja toinen F2 palautetaan putkea 31 pitkin esimerkiksi A-vaihetta edeltävälle pesurille. Täten AQ-vaihe on osittain suljettu.

Pesurilla 28 suoritettun pesun jälkeen massa valkaistaan peroksidilla. Edullista on käyttää paineellista reaktoria, erityisesti kaksiasiareaktoria, kuten kuviossa 1 on esitetty. Reaktorityypistä riippumatta sopiva peroksidiannos on 5 - 20 kg  $H_2O_2$ /adt ja happea voi kappatasosta riippuen lisätä 0 - 15 kg/adt, edullisesti noin 5 kg/adt. Peroksidivaiheeseen lisätään myös alkalia pH:n nostamiseksi ja tarvittaessa magnesiumia esimerkiksi magnesiumsulfaatin muodossa. Lämpötila on 90 - 130 °C. Peroksidivaihetta voi edeltää jokin muu valkaisuvaihe esim. ZQ-vaihe. Massan kappaluku on edullisesti alle 10 tultaessa P-vaiheeseen, usein alle 6.

Kaksiasiareaktoria hyväksikäyttävässä menetelmässä massa pumpataan MC-sakeudessa MC-pumpulla 32, haluttaessa sekoittimen 34 kautta esireaktoriin 36, joka on mitoitettu käsittelyajalle 10 - 60 minuuttia. Paine reaktorissa on 3 - 20 bar, edullisesti noin 10 bar. Valkaisukemikaalit  $H_2O_2$  ja happi syötetään pumpulle 32 tai sekoittimeen 34. Peroksidiannos on 5 - 20 kg/adt, edullisesti noin 10 kg/adt. Happiannos on yleensä 0 - 15 kg/adt, edullisesti noin 0 - 10 kg/adt, edullisemmin noin 3 - 5 kg/adt. Lämpötila on 80 - 110 °C, edullisesti 90 - 100 °C.

Esireaktorissa 36 peroksidi reagoi nopeasti ja noin 30 minuutin jälkeen on 75 % peroksidista kulunut. Tämä tarkoittaa myös sitä, että 75 % reaktiokaasuista on syntynyt. Tämän ajatuksen mukaisesti installoidaan esireaktorin 36 huipulle kaasunerotin 38, joka erottaa reaktorin 36 painetilasta kaasua. Tällaisen laitteen 38 erotuskyky on 40 - 90 % massassa olevasta kaasumäärästä. Kaasunerotuksen jälkeen vielä paineellinen massa viedään putkea 40 pitkin itse valkaisutornin 44

pohjaan, jossa massa oman paineensa avulla virtaa ylöspäin ilman erillistä pumppua. Valkaisutornin 44 ei välttämättä tarvitse olla paineellinen, vaan se voi hyvin olla mikä tahansa tehtaan jo olemassaoleva sopivan kokoinen säiliö. Edullista kuitenkin on pitää valkaisu-tornissa 44 lievä ylipaine eli paine alueella 1.1 - 5 bar. Sopiva viipymäaika tornissa 44 on 30 - 200 minuuttia. Lisäkemikaaleja voidaan tuoda massa-an tornien 36 ja 44 välissä joko sekoittimen (ei esitetty) kautta tai esimerkiksi injektioituna. Valkaisureaktioiden päätyttyä massa on tornin 44 huipulla ja virtaa korkeuseron avulla seuraavaan käsittelyvaiheeseen ilman pumppua. Tornin 44 ollessa paineistettu voidaan tornin 44 poistoaukko varustaa kaasunerottimella 46, jolla peroksidireaktiossa syntyneitä kaasuja poistetaan ja, mikäli kaasunerotin on painetta kohottava, jonka kehittämää lisäpainetta hyväksikäyttäen massa syötetään edelleen.

Keksinnön mukaista menetelmää soveltavista mahdollisista sekvensseistä ovat edullisimmiksi osoittautuneet seuraavat:

	Keitto - O - AQ - P	(vaaleus yli 80),
	Keitto - AQ - ZP	(vaaleus yli 83),
	Keitto - O - AQ - P - AQ - P	(vaaleus yli 83),
20	Keitto - O - AQ - P - ZQ - P	(vaaleus yli 88),
	Keitto - O - AQ - ZQ - P - ZP	(vaaleus yli 88),
	Keitto - O - AQ - P - ZP	(vaaleus yli 88), ja
	Keitto - O - AQ - ZQ - P	(vaaleus yli 85).

P voi olla hapella vahvistettu peroksidivaihe Po, johon peroksidiannostus on yli 5 kg  $H_2O_2$ /adt, edullisesti 5 - 20 ja happiannostus 0 - 10 kg  $O_2$ /adt, tai peroksidilla vahvistettu happivaihe Op, johon peroksidisannostus on alle 10 kg  $H_2O_2$ /adt ja happiannostus yli 5 kg  $O_2$ /adt, edullisesti 5 - 15 kg/adt. Useampia peroksidivaiheita P käsittävässä sekvenssissä tulisi edullisesti ensimmäisen P-vaiheen olla peroksidilla vahvistettu happivaihe Op ja jälkimmäisen hapella vahvistettu peroksidivaihe Po. Peroksidivaihe voi olla myös hapan P-vaihe, jota kuva-

taan merkinnällä  $P_a$ , jolloin valkaisu tapahtuu esimerkiksi Caro'n hapolla tai perhapolla. Toisin sanoen sekvensseinä voivat olla myös seuraavat:

Keitto - O - AQ -  $P_a$  - AQ - P,  
 5 Keitto - O - AQ -  $P_a$  - ZQ - P,  
 Keitto - O - AQ - ZQ -  $P_a$  - ZP, tai  
 Keitto - O - AQ -  $P_a$  - ZP.

Yllä mainittuja sekvenssejä voidaan yksinkertaistaa jättämällä pois pesureita.  
 10 Prosessin kannalta ei ole aina välttämätöntä pestä massaa ennen A, Q tai AQ vaiheita. Tosin hapon kulutus lisääntyy, mutta tämä ei aina ole liian kallista verrattuna pesurin hintaan. Täten merkintä "-", joka tavallisesti indikoi pesua ja/tai puristusta voidaan jättää pois ennen A ja/tai Q-vaiheita. Täten esimerkiksi osasekvenssi P-AQ korvataan osasekvenssillä PAQ, tai mahdollisesti PA tai PQ.

15 Siten myös sekvenssit kuten esimerkiksi

Keitto - O - AQ - PQ - P (vaaleus yli 88),  
 Keitto - O - AQ - PQ - ZP (vaaleus yli 88),  
 Keitto - O - AQ - ZPQ - ZP (vaaleus yli 88), ja  
 20 Keitto - O - PAQ - P (vaaleus yli 85)

tulevat kyseeseen. Kuten edellä mainituissakin sekvensseissä myös näissä PQ voi olla  $P_aQ$ , jolloin  $P_a$  tarkoittaa hapanta peroksidivaihetta eli käsittelyä esimerkiksi Caron hapolla tai perhapolla.

25 Esimerkinomaisina sekvensseinä voivat siis olla myös seuraavat

Keitto - O - AQ -  $P_aQ$  - P,  
 Keitto - O - AQ -  $P_aQ$  - ZP,  
 Keitto - O - AQ -  $ZP_aQ$  - ZP tai  
 Keitto - O -  $AP_aQ$  - P.

30 Toinen yksinkertaistaminen, mikä joskus kannattaa tehdä, on korvata AQ, PQ,  $P_aQ$  tai ZQ pelkällä A:lla, P:llä,  $P_a$ :lla tai Z:lla. Tämä silloin, kun metallinpoisto



muutenkin on riittävän hyvä. Milloin sekvenssissä on kaksi Q käsittelyä, toinen niistä, edullisesti ensimmäinen, voidaan joskus poistaa. Kappaluku keiton jälkeen on 35 - 15 tai jopa alempi. Happivaiheessa massa delignifioidaan kappalukuun alle 20, edullisesti alle 10. Täten keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaiselle menetelmälle on tyypillistä, että sitä sovelletaan massaan, jonka kappaluku on keittämällä ja mahdollisesti myös delignifioimalla saatettu alle 20, edullisesti alle 10.

A-vaihetta voidaan tehostaa lisäämällä siihen jotakin valkaisua edistävää kemikaalia tai valkaisukemikaalia. Tällainen kemikaali voi olla esimerkiksi jokin entsyymi tai klooridioksidi. On kuitenkin huomattava, että edellä mainittu 1 - 9 kappayksikön kappaluvun lasku A-vaiheessa on saavutettavissa ilman tässä mainittuja lisäkemikaaleja, joten lisäkemikaaleilla ainoastaan pyritään tehostamaan kappaluvun laskua. A-vaihe voi silloin olla  $A_{\text{Entsyymi}}$  ( $A_E$ ) tai  $A_{\text{Dioksidi}}$  ( $A_D$ ). Milloin A-vaiheeseen lisätään entsyymiä, sopiva pH on 4 - 5 ja sopiva lämpötila 70 - 90 °C. Milloin A-vaiheeseen lisätään klooridioksidia, sopiva loppu pH on 3 - 5 ja alku pH vähän (2 - 4 yksikköä) korkeampi. Lämpötila on dioksidia käytettäessä sopivasti 80 - 100 °C. Milloin lisätään klooridioksidia voi olla aiheellista tuhota klooridioksidijäännökset  $\text{SO}_2$ :lla/tai NaOH:lla ennen kelatointiaineen lisäämistä, jottei kelatointiaine tuhoutuisi. Yllämainituissa sekvensseissä voi A siten olla  $A_E$  tai  $A_D$  tai mahdollinen muu tehostettu A-vaihe.

#### Esimerkki

Kokeissa sekä lehti- että havupuumassa keitettiin ja delignifioitiin kappalukuun noin 10. Tämän jälkeen massat käsiteltiin happovaiheessa, jossa lämpötila oli 100 °C, pH 3 - 4 ja aika 3 tuntia. Happokäsittelyn jälkeen massat käsiteltiin EDTA:lla pH:n ollessa 5.5 - 6.5. Tämän jälkeen mitattiin kappaluvut. Lehtipuumassan kappaluku vaihteli välillä 7 - 5 ja havupuumassan 8 - 6.

Kun klooridioksidia lisättiin happovaiheeseen, voitiin kappalukua edelleen laskea 1 - 4 yksikköä. Sopivaksi klooridioksimääräksi kokeessa todettiin 5 - 30 kg, edullisesti 10 - 20 kg sellutonnin kohti laskettuna aktiivikloorina.

Happovaiheen jälkeen massat valkaistiin paineellisessa peroksidivaiheessa ja lopputuloksena tällä AQ-P käsittelyllä saatiin vaaleuksia yli 85. Toisin sanoen voitiin todeta, että aloitettaessa massalla, jonka kappaluku on riittävän alhainen, saadaan selvästi korkeampia vaaleuksia, kuin mitä yllä mainituissa sekvensseissä mainitaan.

Valkaistaessa A<sub>D</sub>Q-P yhdistelmällä saatiin vaaleuksia yli 88 klooridioksidimäärän ollessa 10 - 20 kg/ADMT.

Jatkettaessa kokeita havaittiin yllättäen, että, kun klooridioksidia ei lisätä suoraan A-portaaseen, vaan annetaan ensin kappaluvun laskea pelkällä happokäsittelyllä ja vasta sen jälkeen lisätään klooridioksidia, saadaan parempi lopputulos. Eli AD on käsiteltyä tehokkaampi kuin A<sub>D</sub> ja antaa 2 - 4 yksikköä alemman kappaluvun. Osasekvenssillä ADQ - P päästiin klooridioksidiannostuksella 10 - 20 kg/adt laskettuna aktiivikloorina vaaleuteen 89 - 90 ISO.

Vastaava ilmiö havaittiin myös perhappoja, kuten peretikkahappoa ja Caron happoa käytettäessä. Happamalla P<sub>a</sub> vaiheella saadaan hyvä tulos osasekvenssillä AP<sub>a</sub> - P tai AP<sub>a</sub>Q - P. Selityksenä tälle on se, että A-vaiheessa poistuvat myös heksenuronihapot, jotka, mikäli niitä ei poistettaisi, kuluttaisivat klooridioksidia, peretikkahappoa, Caron happoa, otsonia ym. valkaisukemikaaleja. Toisin sanoen on kokonaistaloudellisuuden kannalta edullista, että A-portaassa poistetaan myös heksenuronihapot ja vasta sen jälkeen lisätään hapettava kemikaali omana käsittelyportaanaan.

Kuviossa 2 esitettyyn edellä mainituissa jatkokokeissa käytettyyn vaihtoehtoisen suoritusmuodon mukaiseen valkaisuvaiheeseen kuuluu pumppu 110, edullisesti ns. MC-pumppu, jolla edullisesti keskisakeudessa oleva massa pumpataan jostakin edeltävästä käsittelyvaiheesta, esimerkiksi pesurilta 108 tai puristimelta, ensimmäiseen käsittelytorniin 112. Tornista 112 massa puretaan, edullisesti, joskaan ei välttämättä, huippupurkaimen 114 kautta toiseen käsittelytorniin 122. Mikäli huippupurkainta käytetään, se voi olla edullisesti jossakin määrin painetta korottava 0.1 - 10, edullisesti 1 - 5 bar. niin, että sen kehittämää painetta voi-

daan käyttää massan siirtämiseen tornista toiseen. Purkain 114 voi olla myös tarvittaessa varustettu kaasua erottavilla laitteilla A. AHLSTROM CORPORATION'in patenttihakemusten PCT/FI90/00085 tai PCT/FI92/00216 mukaisesti. Keksinnön kuvion 2 mukaiselle suoritusmuodolle on ominaista, että ensimmäinen käsittelytorni 112 on happokäsittelyä (A) varten, jolloin happo (edullisesti rikkihappo tai jokin orgaaninen happo, kuten esimerkiksi muurahaishappo) syötetään ja sekoitetaan massan joukkoon edullisesti pumpussa 110. Hapon tarvetta voidaan huomattavasti vähentää tuomalla kuvattua AD-vaihetta edeltävälle pesurille 108 suodosta mainittua AD-vaihetta (hapan vaihe) seuraavalta pesurilta 126 (esitetty kuviossa 2 katkoviivalla). Siten happoa tarvitaan ainoastaan pH:n säätämiseen juuri halutuksi. Purettaessa massa tornista 112 sekoitetaan tarvittaessa joko huippupurkaimessa 114 tai sen jälkeen tai erikseen järjestetyssä sekoittimessa massan pH:n säätöön alkalia. Edullisesti tornit 112 ja 122 yhdistävään putkilinjaan 116 on järjestetty sekoitin 118, jonka avulla massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia. Toisin sanoen torni 122 on klooridioksiditorni. Klooridioksidilla on tarkoitus aktivoida massa myöhempiä valkaisukäsittelyjä varten.

Kuvattu käsittelyvaihe koostuu siis kahdella eri kemikaalilla suoritettavasta portaasta A ja D. Ensimmäistä porrasta voidaan kutsua vaikkapa happoportaaksi. Sen tarkoitus on parantaa massan valkaistavuutta. Se suoritetaan tyypillisesti seuraavissa prosessiolosuhteissa:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 80 - 110 °C,
- pH 3 - 5, ja
- aika 30 - 120 min, jolloin

massan kappaluku mainitussa A-portaassa laskee 1 - 6 yksikköä.

Suoritetuissa laboratoriokokeissa on todettu, että havupuumassalla kappalukupudotus on luokkaa 1 - 3 yksikköä ja lehtipuumassalla luokkaa 2 - 6 yksikköä. Kummankin tyyppiset massat on keitetty ja sen jälkeen happidelignifioitu niin, että kappaluku on alle 18, edullisesti alle 12. Kokeiden perusteella on todettu, että A-vaihe on erityisen edullista suorittaa tällä tavalla esikäsitellylle massalle.

AD-vaiheen toisena portaana on D-porras, jonka prosessiolosuhteet ovat tyypillisesti seuraavat:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 70 - 100 °C (voi olla ylempikin),
- 5 - alku-pH 6 - 9,
- loppu-pH 3 - 5,
- aika 10 - 180 min,
- klooridioksidiansios 5 - 30 kg ClO<sub>2</sub>/adt, ja
- metalliprofiilia säätäviä kemikaaleja, kuten Mg, Ca,
- 10 EDTA, DTPA y.m. voidaan käyttää joko D-portaassa tai esimerkiksi sen jälkeen.

On huomattava, että sekä edellä kuvatut että myöhemmin mainittavat A- ja D-portaat voidaan suorittaa päinvastaisessa järjestyksessä eli kaikki AD-vaiheet tai AD-osavaiheet voidaan toteuttaa järjestyksessä DA, joskin teho silloin on todennäköisesti heikompi.

AD-vaihetta soveltavia sekvenssejä voivat olla mm. seuraavat:

O - AD - E - D, ja O - AD - E - D<sub>E</sub> - D sekä O-AD-P<sub>o</sub>.

20 Happidelignifiointivaiheen O voi jättää pois silloin, kun keitosta tulevan massan kappaluku on riittävän alhainen.

Keksinnön erään kolmannen edullisen suoritusmuodon mukaan klooridioksidin käytön voi myös yhdistää sekvenssiin, jossa käytetään peroksidia ja sitä edeltävää kelatointikäsittelyä. Kuten tunnettua, kelatointikäsittely (Q) on massan käsittely ns. kelaateilla (esim. EDTA, DTPA tai joku muu vastaava), jolloin tarkoitus on poistaa massasta raskasmetalleja, kuten esimerkiksi rautaa, kuparia ja mangaania niin, että ne eivät pääse hajottamaan peroksidia. Sopivat olosuhteet kelatointikäsittelylle ovat pH 4 - 6, aika 10 - 60 minuuttia ja lämpötila 60 - 100 °C.

Käytettäessä peroksidivaihetta P massa käsitellään edullisesti ensin torniyhdistelmällä DQ tai mahdollisesti ADQ raskasmetallien poistamiseksi, kuten kuviossa 3 on esitetty. Joissakin tapauksissa, erityisesti silloin, kun kelatointiaineita ei haluta käyttää, käytetään jo kuviossa 2 kuvattua torniyhdistelmää AD myös raskasmetallien poistamiseksi. Kuviossa 3 on esitetty kolme peräkkäistä tornia 112, 122 ja 132. Ensimmäinen torneista on happokäsittelytorni 112, joka kuten jo edellä mainittiin, otetaan käyttöön vain niin haluttaessa (eli esimerkiksi haluttaessa alentaa massan kappalukua). Toisen tornin 122 osalta kuvion 3 suoritusmuoto vastaa kuviota 2. Kuitenkin toisesta tornista 122 massa puretaan edullisesti avoimeen kelatointitorniin 132, jonka käsittelyn jäljiltä massasta pestään raskasmetallit pesurissa 126. Myös muihin torneihin 122 ja 132 voidaan järjestää lämmönsiirtopintoja 120, jolloin lämpötila eri torneissa voidaan ilman suoraa höyryn käyttöä valita halutuksi.

Kuvatulla torniratkaisulla toteutettavia sekvenssejä O-DQ-P<sub>0</sub> tai O-ADQ-P<sub>0</sub> käyttämällä saadaan jo melko korkeita vaaleuksia. Suoritettujen laboratoriokokeiden perusteella mainituilla sekvensseillä saavutettavat vaaleudet ovat yli 85 ISO. Vaaleutta voidaan edelleen nostaa lisäämällä D, Z tai P<sub>0</sub> -vaiheita. Pitempiä, korkeampaan vaaleuteen pääseviä sekvenssejä ovat siten esim. O-D-E-DQ-P<sub>0</sub> tai O-DQ-P<sub>0</sub>-DQ-P<sub>0</sub>. Klooridioksidivaiheeseen voi lisätä Mg, Ca ja muita metalleja tai kemikaaleja, joilla tasoitetaan metalliprofiilia. Tällä tavalla voidaan mahdollisesti DQ korvata pelkällä D:llä, johon on lisätty yksi tai useampi kemikaali kuten esimerkiksi Mg, Ca, EDTA, DTPA. Täten DQ voi tarkoittaa tehostettua D-vaihetta metallikäsittelyn suhteen. Edullista on myös yhdistää A käsittely D-vaiheisiin näissä sekvensseissä niin, että D- vaihe korvautuu AD- vaiheella ja DQ-vaihe ADQ- vaiheella.

Kuten edellä esitetystä huomataan, ovat keksinnön mukaisia peroksidivaiheita edeltävät käsittelyvaiheet hyvin yksinkertaisia ja toisaalta myös tehokkaita. Koska esimerkiksi kumpikin käsittelyporras (A ja Q) suoritetaan juuri tarkalleen vaiheen vaatimassa pH:ssa, on portaiden tehokkuus saatu maksimoitua. Kuitenkin esikäsittelyportaan/portaiden paineistuksella on saatu aikaan se, että laitteistoinves-

toinnit jäävät suhteellisen pieniksi, koska pumppujen määrä on saatu mahdollisimman pieneksi. Myös joihinkin aiempiin ehdotuksiin verrattuna keksintömme mukainen menetelmä säästää useimmiten ainakin yhden pesurin verran, koska ennen ehdotettiin pesuvaihetta myös hapotus- ja kelatointivaiheiden välille.

- 5 Kuitenkin on huomattava, että edellä keksinnöstämme on esitetty vain muutamia edullisia suoritusmuotoja, jotka ovat esimerkinomaisia eivätkä millään muotoa ole tarkoitettu rajoittamaan keksintömme suojapiiriä, joka on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valkaistavan massan esikäsitlemiseksi hapotuksella, jossa hapotuksessa massan valkaistavuutta parannetaan, **tunnettu** siitä, että
  - a) massa syötetään happotorniin (14, 112), jossa paine on 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10 bar ja lämpötila 75 - 130 °C, edullisesti 80 - 110 °C,
  - b) massa käsitellään happotornissa (14, 112) pH:ssa 2 - 6, edullisesti pH:ssa 3 - 4 20 - 240 minuuttia kappaluvun pudottamiseksi 1 - 9 kappayksikköä, tavallisesti 2 - 6 yksikköä,
  - c) massa siirretään happotornista (14, 112) toisen käsittelyvaiheen torniin (24, 122),
  - d) massa käsitellään joko kompleksimuodostajalla pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6, tai hapettavalla kemikaalilla kuten klooridioksidilla, Caron hapolla, perhapoilla tai vastaavalla, ja
  - e) massa pestään ja/tai puristetaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan pH ennen porrasta b) lasketaan tarvittaessa suolahapolla, rikkihapolla, muurahaishapolla tai vastaavalla hapolla.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massa käsitellään kompleksinmuodostajalla joko d) portaassa hapettavan kemikaalin kanssa tai erillisessä portaassa d) ja e) portaiden välillä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa f), vaiheen e) jälkeen, massa valkaistaan tai käsitellään alkaalisessa vaiheessa, jossa edullisesti käytetään vetyperoksidia.
5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan pH säädetään tarvittaessa lisäämällä happoa tai alkalia massaan b) ja d) vaiheiden välillä yleensä tai c)-vaiheessa.

6. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että magnesiumia ja/tai kalsiumia ja/tai entsyymejä ja/tai klooridioksidia lisätään ennen hapotus- ja/tai kelatointivaihetta tai niiden yhteydessä.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 tai 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheessa e) massa pestään fraktioivalla pesurilla (28) siten, että raskasmetalleja sisältävä suodos F1 poistetaan prosessista ja puhtaampi suodos F2 palauteaan käytettäväksi jossakin toisessa prosessivaiheessa.

10 8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheen f) peroksidivalkaisu toteutetaan kahdessa erikokoisessa yhteenkytketyssä tornissa (14, 24), joista ensimmäinen on ns. esireaktori (14) ja toinen ns. valkaisutorni (24).

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidivalkaisuvaiheessa

- sekoitetaan massan joukkoon ainakin peroksidia,
- syötetään massa paineelliseen esireaktoriin (14), jossa paine on 3 - 20 bar ja viipymäaika 10 - 60 min,
- 20 - annetaan massan reagoida peroksidin kanssa,
- erotetaan kaasua massasta,
- työnnetään esireaktorin (14) paineella massa valkaisutornin (24) alaosaan, josta massa virtaa ylöspäin, ja
- poistetaan massa valkaisutornin (24) huipusta.

25 10. Patenttivaatimuksen 4 tai 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidiannostus valkaisuvaiheeseen on 5 - 20 kg/adt ja happiannostus 0 - 10 kg/adt, jolloin, happea käytettäessä, on kyseessä hapella vahvistettu peroksidivaihe Po.

30 11. Patenttivaatimuksen 4 tai 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidiannostus valkaisuvaiheeseen on alle 10 kg/adt ja happiannostus yli



5, edullisesti 5 - 15 kg/adt, jolloin kyseessä on peroksidilla vahvistettu happi-vaihe Op.

5 12. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että paine valkaisuurnissa on 0 - 5 bar, edullisesti 1.1 - 5 bar ja lämpötila 80 - 130 astetta.

10 13. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valkaisuensekvenssi, tunnettu siitä, että valkaisuensekvenssiin kuuluu kaksi peroksidia käyttävää valkaisu-vaihetta (P), joista järjestyksessä ensimmäinen P-vaihe on peroksidilla vahvistettu happivaihe Op ja järjestyksessä toinen P-vaihe on hapella vahvistettu peroksidivaihe Po, jolloin peroksidiannostus vaiheeseen Po on 10 - 20 kg/adt ja happiannostus 0 - 10 kg/adt, ja peroksidiannostus vaiheeseen Op on alle 10 kg/adt ja happiannostus yli 5, edullisesti 5 - 15 kg/adt.

15 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisuensekvenssi, tunnettu siitä, että käytettäessä klooridioksidia on sen annos d) portaaseen on 5 - 30 kg  $\text{ClO}_2$ /adt aktiivikloorina laskettuna.

20 15. Patenttivaatimuksen 1, 4 tai 9 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisuensekvenssissä keitto - O - AQ - P, keitto - O - AD - P, keitto - O - ADQ - P, keitto - O -  $\text{AP}_a$  - P tai keitto - O -  $\text{AP}_a\text{Q}$  - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 80 ISO.

25 16. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisuensekvenssissä keitto - O - AQ -  $\text{P}_a\text{Q}$  - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 88 ISO.

## (57) TIIVISTELMÄ

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä peroksidilla valkaistavan massan esikäsittelyä happotuksella ja kelatoinnilla. Erityisesti keksinnön kohteena on peroksidivalkaisun vaatiman esikäsittelyn tehostaminen ja samalla yksinkertaistaminen.

Keksinnölle on ominaista, että massa syötetään happotorniin (14, 112), jossa paine on 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10 bar ja lämpötila 75 - 130 °C, edullisesti 80 - 110 °C, massa käsitellään happotornissa (14, 112) pH:ssa 2 - 6, edullisesti pH:ssa 3 - 4 20 - 240 minuuttia kappaluvun pudottamiseksi 1 - 9 kappayksikköä, edullisesti 2 - 6 yksikköä, massa siirretään happotornista (14, 112) toisen käsittelyvaiheen torniin (24, 122), massa käsitellään joko kompleksimuodostajalla pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6, tai hapettavalla kemikaalilla kuten klooridioksidilla, Caron hapolla, perhapoilla tai vastaavalla, ja massa pestään ja/tai puristetaan.

(Fig. 1)

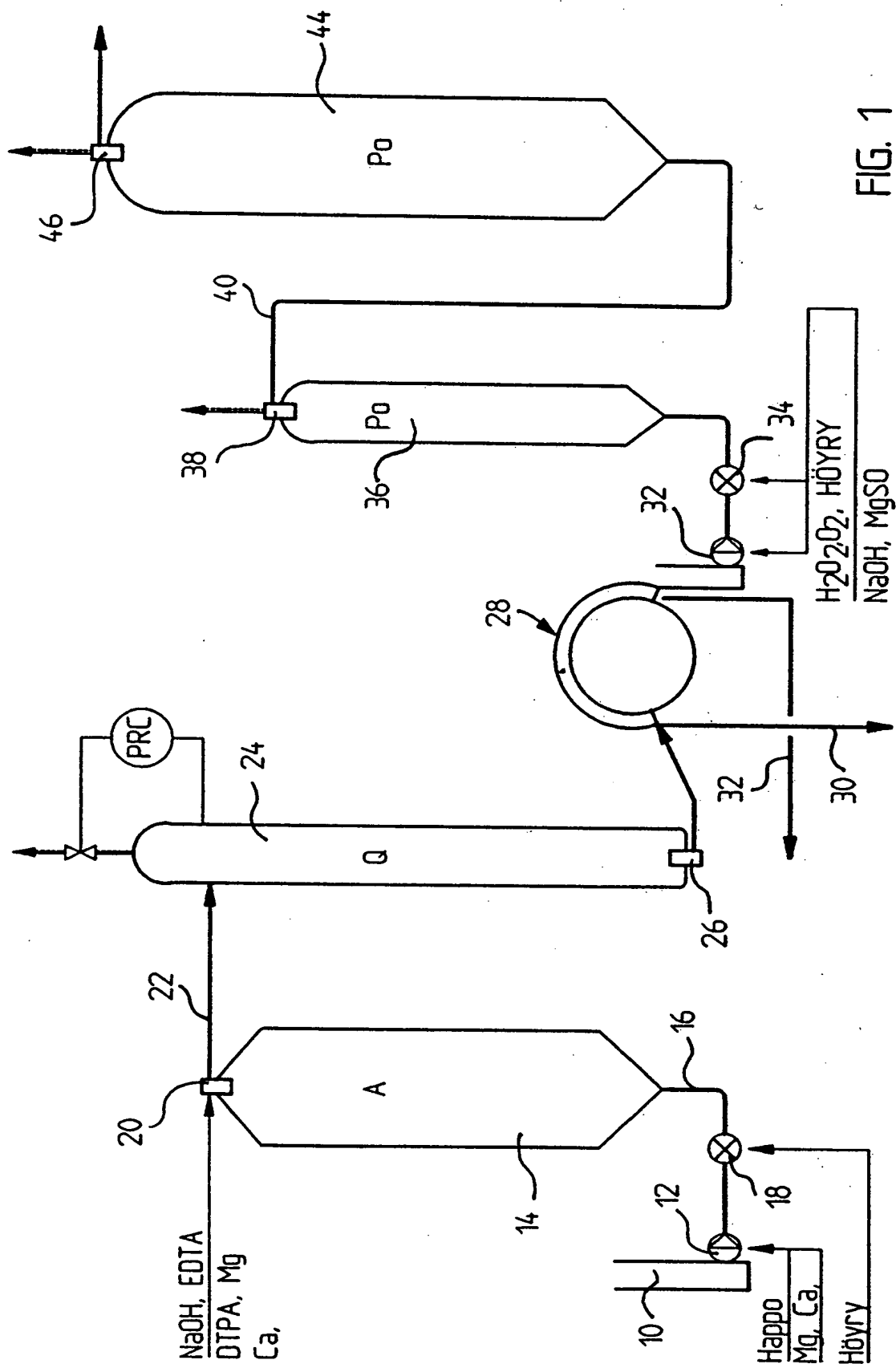


FIG. 1

2/3

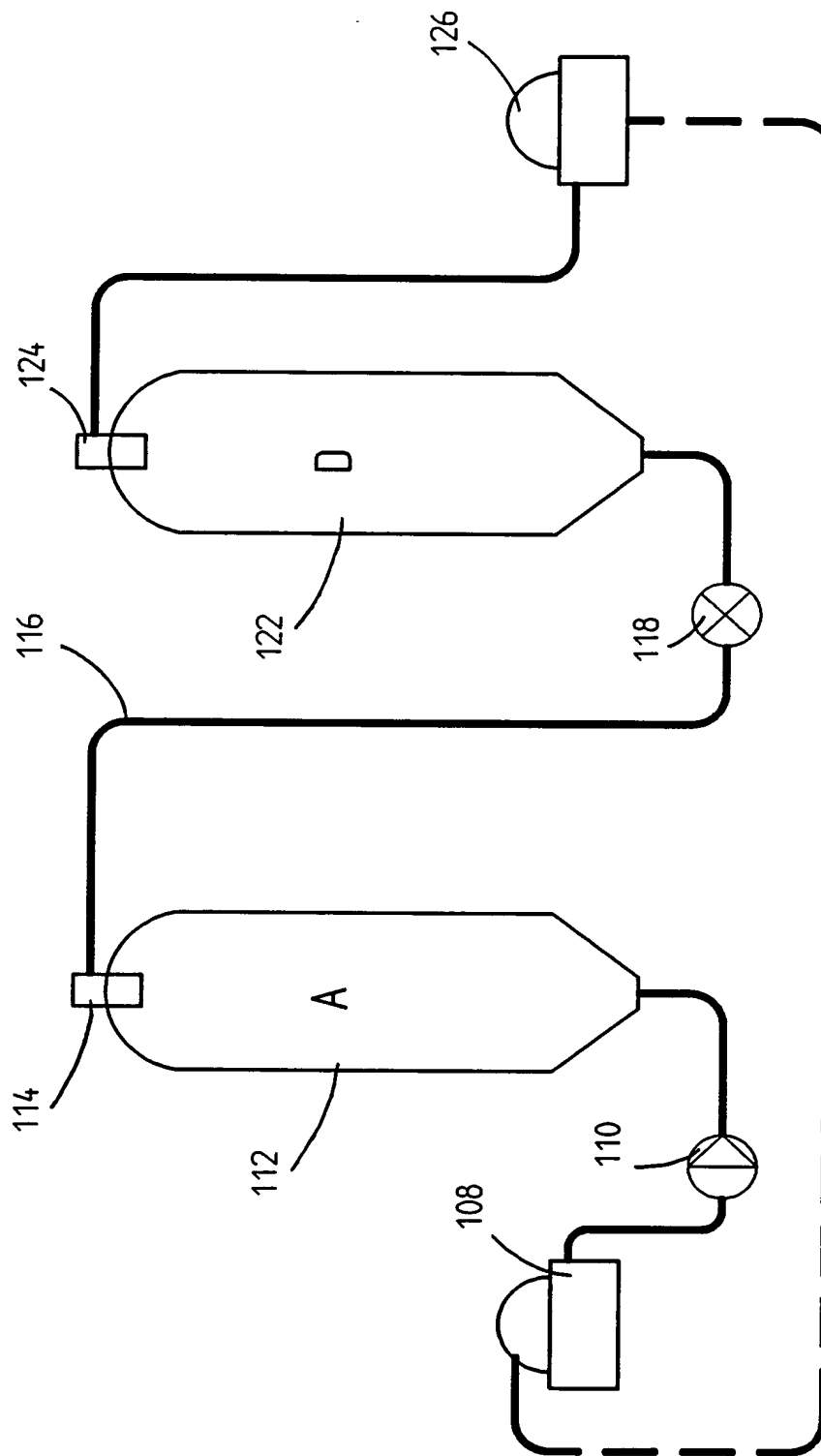


FIG. 2

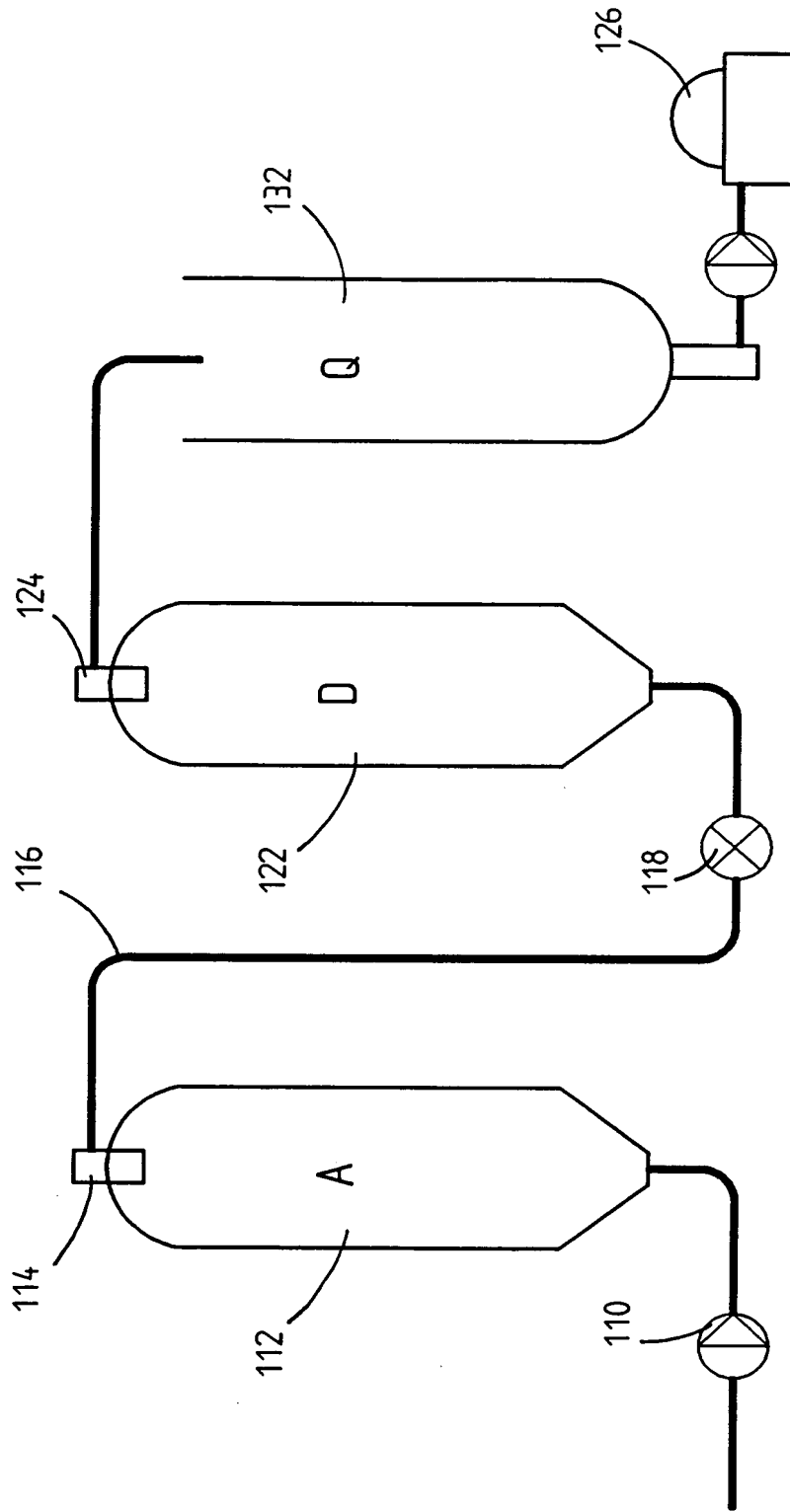


FIG. 3

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

REC'D 15 MAY 1997

WIPO PCT



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>P13261</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. <b>PCT/ FI 96/ 00090</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>16/02/1996</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>17/02/1995</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>D21C9/10</b>		
Applicant <b>AHLSTROM MACHINERY OY et al.</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This **REPORT** consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by **ANNEXES**, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consists of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications and corresponding pages relating to the following items:
- I ☒ Basis of the report
  - II ☐ Priority
  - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
  - IV ☐ Lack of unity of invention
  - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
  - VI ☐ Certain documents cited
  - VII ☒ Certain defects in the international application
  - VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>03/09/1996</b>	Date of completion of this report <b>13. 05. 97</b>
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Authorized officer  <b>L. Karlsson</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

Intern. application No.

PCT/FI96/00090

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn up on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-16 \_\_\_\_\_, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-19 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 12.02.97,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

☒ the drawings, sheets/fig 1/3-3/3 \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_.

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

4. Additional observations, if necessary:

---

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

---

## 1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims 7, 12-19_____	YES
	Claims 1, 2-6, 8-11_____	NO
Inventive Step (IS)	Claims _____	YES
	Claims 1-19_____	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims 1-19_____	YES
	Claims _____	NO

---

## 2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

1.1 D1:EP-A-0 622 491 discloses a method for bleaching lignocellulose-containing pulp, wherein the pulp, firstly, is subjected to an acid treatment and, secondly, treated with an complexing agent to remove disturbing metals. The pretreated pulp is thereafter bleached with a peroxide-containing compound. Accordingly, since all of the features of the present claim 1, as well as the amended claim 1, undoubtedly can be found in D1, the requirements of Article 33.2 are not met.

1.2 D2:WO-A-9 412 721 does also disclose bleaching processes having pretreatment steps as defined in claim 1. The different process parameters etc. are also known from D2. Accordingly, the subject-matter of the present, or even amended, claim 1 is not novel in the light of the disclosure of D2 (see D2, claims 1-10; Examples 1 to 5; Art.33.2 PCT).

1.3 D4:DE-A-3 302 580 disclose also bleaching processes as

---



referred to in 1.1. and 1.2 above. Thus, the subject-matter of the present, as well as amended, claim 1 is neither novel in the light of the disclosure of D4 (Art.33.2 PCT).

1.4 The additional features of claim 2 to 6 and 8 to 11 can also be seen in D1 (Art.33.2 PCT).

No inventive matter can be seen in the additional features of claims 7 and 12 to 19 in the light of the disclosure of D1, D2 and/or D4 (Art.33.3 PCT).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

Intern. application No.

PCT/FI96/00090

---

**VII. Certain defects in the international application**

---

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. D1, D2 and/or D4 should be acknowledged in the description as representing closest prior art (Rule 5.1(a)(i)-(vi) PCT).

VIII. Certain observations on the international application

---

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1.1 Facultative features, i.e. features that follows wordings like, "e.g.", "such as", "preferably", etc. refers to specific embodiments of the invention as should accordingly be defined in dependent claims to the present claim 1. These features should hence be deleted from claim 1 (Art.6 PCT)

Further, wordings like "corresponding acids" or "or the like" causes unclarity, since they include all possible acids respectively oxidizing chemicals. It thus appears as these wordings also should be omitted from claim 1 (Art.6 PCT).

1.2 From the description it becomes clear that the present method for pretreating of pulp to be bleached functions well with some specific acids, i.e. amine acid, sulphuric acid, hydrochloric acid. It thus appears as if the present claim 1 should be restricted to embrace just these acids (Art.6 PCT).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 96/00090

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: D21C 9/10, D21C 9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0622491 A2 (EKA NOBEL AB), 2 November 1994 (02.11.94), page 3, line 17 - line 27; page 4, line 12 - line 17; page 5, line 27 - line 30 --	1-7,10-11,15
X	WO 9412721 A1 (EKA NOBEL AB), 9 June 1994 (09.06.94), page 2, line 20 - line 26; page 8, line 11 - line 25 --	1-5,10,15
X	EP 0433138 A1 (LA CELLULOSE DU PIN), 19 June 1991 (19.06.91), page 4, line 58 - page 5, line 40, claim 4 --	1-2,4-5, 10-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1996

Date of mailing of the international search report

29 -05- 1996

Name and mailing address of the ISA/  
Swedish Patent Office  
Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM  
Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Marianne Bratsberg  
Telephone No. +46 8 782 25 00

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 96/00090

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 3302580 A1 (PCUK-PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN), 4 August 1983 (04.08.83), page 8, line 31 - page 10, line 24  --	1-2,4-5,10
P,X	SE 9500927 A (A. AHLSTROM CORPORATION), 17 Sept 1995 (17.09.95), page 12, line 23 - page 15  -- -----	1-5,7,10-13, 15-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 96/00090

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A2-	0622491	02/11/94	NONE		
WO-A1-	9412721	09/06/94	NONE		
EP-A1-	0433138	19/06/91	SE-T3-	0433138	
			AT-T-	110129	15/09/94
			DE-D,T-	69011636	26/01/95
			ES-T-	2062463	16/12/94
			FR-A,B-	2655668	14/06/91
			NO-B,C-	176809	20/02/95
DE-A1-	3302580	04/08/83	BE-A,A-	895645	19/07/83
			CA-A-	1206704	01/07/86
			CH-A,B-	653720	15/01/86
			FR-A,B-	2520397	29/07/83
			JP-C-	1667181	29/05/92
			JP-A-	58132190	06/08/83
			OA-A-	7313	31/08/84
			SE-B,C-	462288	28/05/90
			SE-A-	8207356	29/07/83
SE-A-	9500927	17/09/95	CA-A-	2144677	17/09/95
			CA-A-	2144825	17/09/95
			FI-A,D-	941229	17/09/95
			FI-A,D-	950200	17/09/95
			SE-A,D-	9500926	17/09/95
			FI-A,D-	944348	20/03/96
			WO-A-	9609434	28/03/96
			FI-D-	954756	00/00/00

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC5: D21C 9/10, D21C 9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC5: D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0402335 (EKA NOBEL AKTIEBOLAG), 12 December 1990 (12.12.90), claim 1 --	1-10
A	EP, A2, 0480469 (REPAP TECHNOLOGIES INC.), 15 April 1992 (15.04.92), claims 1,5-7 --	1-10
A	US, A, 5091054 (JUERGEN MEIER ET AL), 25 February 1992 (25.02.92), claims 1-3 -- -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1994

Date of mailing of the international search report

16 -03- 1994

Name and mailing address of the ISA/  
Swedish Patent Office  
Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Telephone No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Marianne Bratsberg

Telephone No. +46 8 782 25 00

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

28/01/94

International application No.

PCT/SE 93/01019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0402335	12/12/90	SE-T3- 0402335 AU-B- 613272 AU-A- 5621790 CA-A- 2017807 DE-D- 69004492 JP-A- 3027191 SE-B,C- 467006 SE-A- 8902058	25/07/91 07/02/91 06/12/90 00/00/00 05/02/91 11/05/92 07/12/90
EP-A2- 0480469	15/04/92	AU-A- 8575691	30/04/92
US-A- 5091054	25/02/92	CA-A- 2023429 EP-A- 0415149	19/02/91 06/03/91



Lecdon 28/4/97

## Claims

1. A method of pretreating by acidification of pulp to be bleached, in which acidification the bleachability of the pulp is improved, **characterized** by
- 5 a) feeding pulp to an acid tower (14, 112), where the prevailing pressure is 0 to 20 bar, preferably 1 to 10 bar, and the temperature 75 to 130°C, preferably 80 to 110°C,
- 10 b) treating the pulp in the acid tower (14, 112) at a pH of 2 to 6, preferably 3 to 4, for 20 to 240 minutes, for decreasing the kappa number by 1 - 9, usually 2 - 6 units,
- 15 c) transferring the pulp from acid tower (14, 112) to a tower (24, 122) of a second treatment stage,
- d) treating the pulp with a complexing agent at a pH of 4 to 9, preferably 5 to 6, or with an oxidizing chemical such as chlorine dioxide, Caro's acid, peracids, or the like, and
- 20 e) washing and/or pressing the pulp.
2. A method according to claim 1, **characterized** in that the pH of the pulp before phase b) is lowered, according to need, by hydrochloric acid, sulphuric acid, aminic acid or a corresponding acid.
- 25 3. A method according to claim 1 or 2, **characterized** in that the pulp is treated with a complexing agent either in phase d) with an oxidizing chemical or in a separate phase between phases d) and e).
- 30 4. A method according to claim 1, **characterized** in that in phase f), after phase e), the pulp is bleached or treated in an alkalic stage where hydrogen peroxide is preferably used.
- 35

5. A method according to claim 1, 2, or 3, **characterized** in that the pH of the pulp is adjusted, according to need, by adding acid or alkali to the pulp usually between phases b) and d), or in phase c).

6. A method according to claim 1, 2, or 3, **characterized** in that magnesium and/or calcium and/or enzymes and/or chlorine dioxide is added prior to the acidifying and/or chelating stage or in connection therewith.

7. A method according to claim 1 or 4, **characterized** in that in phase e) the pulp is washed with a fractionating washer (28) so that filtrate F1 containing heavy metals is removed from the process and a cleaner filtrate F2 is recycled for use in some other stage of the process.

8. A method according to claim 4, **characterized** in that the peroxide bleaching of phase f) is effected in two towers (14, 24) which are different in size and connected to each other, the first being a so-called pretreatment reactor (14) and the second a so-called bleach tower (24).

9. A method according to claim 8, **characterized** by, in the peroxide bleaching stage

- mixing at least peroxide with the pulp,
- feeding the pulp into a pressurized pretreatment reactor (14) where the pressure is 3 to 20 bar and the retention time 10 to 60 min,
- allowing the pulp to react with peroxide,
- separating gas from the pulp,
- blowing the pulp by the pressure of pretreatment reactor (14) to the lower section of the bleach tower (24), wherefrom the pulp flows upwardly, and
- removing the pulp from the top of bleach tower (24).

10. A method according to claim 4 or 9, **characterized** in that the peroxide dosage to the bleaching stage is 5 to 20 kg/adt and the oxygen dosage 0 to 10 kg/adt, which, when oxygen is used, refers to an oxygen-reinforced peroxide stage  $P_o$ .
11. A method according to claim 4 or 9, **characterized** in that the peroxide dosage to the bleaching stage is below 10 kg/adt and the oxygen dosage over 5, preferably 5 to 15 kg/adt, which refers to a peroxide-reinforced oxygen stage  $O_p$ .
12. A method according to claim 8 or 9, **characterized** in that the pressure in the bleach tower is 0 to 5 bar, preferably 1.1 to 5 bar, and the temperature 80 to 130°C.
13. A bleaching sequence according to claim 4, **characterized** in that the bleaching sequence comprises two bleaching stages (P) using peroxide, the first in sequence being is a peroxide-reinforced oxygen stage  $O_p$  and the second an oxygen-reinforced peroxide stage  $P_o$ , whereby the peroxide dosage to stage  $P_o$  is 10 to 20 kg/adt and the oxygen dosage 0 to 10 kg/adt, and the peroxide dosage to stage  $O_p$  is below 10 kg/adt and the oxygen dosage over 5, preferably 5 to 15 kg/adt.
14. A bleaching sequence according to claim 1, **characterized** in that by using chlorine dioxide, its dosage to phase d) is 5 to 30 kg  $ClO_2$ /adt calculated as active chlorine.
15. Use of treatment according to claim 1, 4 or 9 in bleaching sequence Cooking - O - AQ - P, Cooking - O - AD - P, Cooking O - ADQ - P, Cooking - O -  $AP_a$  - P, or Cooking - O -  $AP_aQ$  - P, for bleaching the pulp into an ISO brightness of over 80.

16. Use of treatment according to claim 1, 2 or 7 in bleaching sequence Cooking - O - AQ - P<sub>a</sub>Q - P, for bleaching the pulp into an ISO brightness of over 88.

## AMENDED CLAIMS

[received by the International Bureau on 25 June 1996 (25.06.96); original claims 1-16 replaced by amended claims 1-15 (3 pages)]

1. A method of pretreating by acidification of pulp to be bleached, in which acidification the bleachability of the pulp is improved, **characterized** by
- a) adjusting the pH of the pulp to 2 to 6, preferably 3 to 4 by means of aminic acid, sulphuric acid, hydrochloric acid or corresponding acid;
  - b) feeding pulp to an acid tower (14, 112),
  - c) treating the pulp in the acid tower (14, 112) at said pH, at a pressure of 0 to 20 bar, preferably 1 to 10 bar, at a temperature of 75 to 130°C, preferably 80 to 110°C, for 20 to 240 minutes, for decreasing the kappa number by 1 - 9, usually 2 - 6 units,
  - d) transferring the pulp from acid tower (14, 112) to a tower (24, 122) of a second treatment stage,
  - e) treating the pulp with a complexing agent at a pH of 4 to 9, preferably 5 to 6, or with an oxidizing chemical such as chlorine dioxide, Caro's acid, peracids, or the like, and
  - f) washing and/or pressing the pulp.
2. A method according to claim 1, **characterized** in that the pulp is treated with a complexing agent either in phase e) with an acidifying chemical or in a separate phase between phases e) and f).
3. A method according to claim 1, **characterized** in that in phase g), after phase f), the pulp is bleached or treated in an alkaline stage where hydrogen peroxide is preferably used.
4. A method according to claim 1 or 2, **characterized** in that the pH of the pulp is adjusted, according to need, by adding acid or alkali to the pulp usually between phases c) and e), or in phase d).

5. A method according to claim 1 or 2, **characterized** in that magnesium and/or calcium and/or enzymes and/or chlorine dioxide is added prior to the acidifying and/or chelating stage or in connection therewith.

5 6. A method according to claim 1 or 3, **characterized** in that in phase f) the pulp is washed with a fractionating washer (28) so that filtrate F1 containing heavy metals is removed from the process and a cleaner filtrate F2 is recycled for use in some other stage of the process.

10 7. A method according to claim 3, **characterized** in that the peroxide bleaching of phase g) is effected in two towers (14, 24) which are different in size and connected to each other, the first being a so-called pretreatment reactor (14) and the second a so-called bleach tower (24).

15 8. A method according to claim 7, **characterized** by, in the peroxide bleaching stage

- mixing at least peroxide with the pulp,
- feeding the pulp into a pressurized pretreatment reactor (14) where the pressure is 3 to 20 bar and the retention time 10 to 60 min,
- 20 - allowing the pulp to react with peroxide,
- separating gas from the pulp,
- blowing the pulp by the pressure of pretreatment reactor (14) to the lower section of the bleach tower (24), wherefrom the pulp flows upwardly, and
- removing the pulp from the top of bleach tower (24).

25 9. A method according to claim 3 or 8, **characterized** in that the peroxide dosage to the bleaching stage is 5 to 20 kg/adt and the oxygen dosage 0 to 10 kg/adt, which, when oxygen is used, refers to an oxygen-reinforced peroxide stage P<sub>o</sub>.

30

AMENDED SHEET (ARTICLE 19)

10. A method according to claim 3 or 8, **characterized** in that the peroxide dosage to the bleaching stage is below 10 kg/adt and the oxygen dosage over 5, preferably 5 to 15 kg/adt, which refers to a peroxide-reinforced oxygen stage  $O_p$ .
- 5 11. A method according to claim 7 or 8, **characterized** in that the pressure in the bleach tower is 0 to 5 bar, preferably 1.1 to 5 bar, and the temperature 80 to 130°C.
- 10 12. A bleaching sequence according to claim 3, **characterized** in that the bleaching sequence comprises two bleaching stages (P) using peroxide, the first in sequence being is a peroxide-reinforced oxygen stage  $O_p$  and the second an oxygen-reinforced peroxide stage  $P_o$ , whereby the peroxide dosage to stage  $P_o$  is 10 to 20 kg/adt and the oxygen dosage 0 to 10 kg/adt, and the peroxide dosage to stage  $O_p$  is below 10 kg/adt and the oxygen dosage over 5, preferably 5 to 15
- 15 kg/adt.
13. A bleaching sequence according to claim 1, **characterized** in that by using chlorine dioxide, its dosage to phase e) is 5 to 30 kg  $ClO_2$ /adt calculated as active chlorine.
- 20 14. Use of treatment according to claim 1, 3 or 8 in bleaching sequence Cooking - O - AQ - P, Cooking - O - AD - P, Cooking O - ADQ - P, Cooking - O -  $AP_a$  - P, or Cooking - O -  $AP_aQ$  - P, for bleaching the pulp into an ISO brightness of over 80.
- 25 15. Use of treatment according to claim 1 or 6 in bleaching sequence Cooking - O - AQ -  $P_aQ$  - P, for bleaching the pulp into an ISO brightness of over 88.